

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Abstract DE 33 02 502

The present invention relates to an improved electroplating bath and process for producing semi-bright to bright zinc cobalt alloy electrodeposits on substrates, and particularly non-planar substrates, to provide enhanced resistance to salt spray corrosion. The invention further contemplates the application of a thin passivate coating directly on the zinc-cobalt electrodeposit, or alternatively, on a substantially pure zinc flash over plate of a thickness sufficient to enable the zinc flash to be converted to an adherent substantially continuous zinc passivate.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 33 02 502 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 33 02 502.9
㉑ Anmeldetag: 26. 1. 83
㉒ Offenlegungstag: 4. 8. 83

㉓ Int. Cl. 3:
C 25 D 3/56
C 23 F 7/26
C 25 D 3/22
C 25 D 7/00
C 25 D 17/00

DE 33 02 502 A 1

㉔ Unionspriorität: ㉕ ㉖ ㉗
29.01.82 GB 8202581 29.01.82 GB 8202580
02.06.82 GB 8216049 22.11.82 GB 8233238

㉘ Anmelder:
Occidental Chemical Corp., 48089 Warren, Mich., US

㉙ Vertreter:
Hauck, H., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000
München; Schmitz, W., Dipl.-Phys.; Graafs, E.,
Dipl.-Ing., 2000 Hamburg; Wehnert, W., Dipl.-Ing.,
8000 München; Döring, W., Dipl.-Wirtsch.-Ing.,
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

㉚ Erfinder:
Verberne, Wim J.C.; Hadley, John S.,
's-Hertogenbosch, NL

Veröffentlichung

㉛ Wäßriges saures Bad zur Erzeugung galvanisch abgeschiedener Zink-Kobaltlegierungen und ein Verfahren zur Erzeugung halbgänzender bis glänzender Zink-Kobalt-Legierungsüberzüge auf einem Substrat unter Verwendung dieses Bades

Offenbart ist ein verbessertes galvanisches Bad und ein Verfahren zur Erzeugung von halbgänzenden und glänzenden Zink-Kobalt-Legierungsüberzügen auf Substraten, insbesondere auf nicht-planen Substraten, um ihnen erhöhte Korrosionsbeständigkeit gegenüber Salzspray zu verleihen. Die Erfindung schließt ferner das Aufbringen eines dünnen passivierenden Überzugs direkt auf dem Zink-Kobalt-Überzug ein oder alternativ eines im wesentlichen reinen Zink-Schnellüberzugs einer Dicke, die ausreicht, daß dieser Zink-Schnellüberzug in einen festhaftenden, im wesentlichen kontinuierlichen Passivierungsüberzug übergeführt werden kann.

(33 02 502)

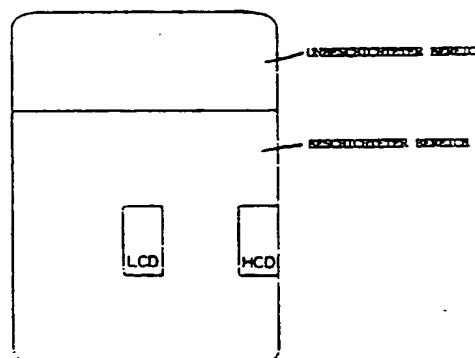


FIG. 1

PATENTANWÄLTE
DÜRING, H. NORDENFUNK (1979)

3302502

HAUCK, SCHMITZ, GRAALES, WEHNERT, DÖRING
HAMBURG MÜNCHEN DÜSSELDORF

PATENTANWÄLTE · NEUER WALL 41 · 2000 HAMBURG 30

OCCIDENTAL CHEMICAL CORPORATION

21441 Hoover Road

Warren, Michigan 48089/USA

Dipl.-Phys. W. SCHMITZ · Dipl.-Ing. E. GRAALES
Neuer Wall 41 · 2000 Hamburg 30
Telefon + Telecopier (040) 36 67 55
Telex 0211 760 Input d

Dipl.-Ing. H. HAUCK · Dipl.-Ing. W. WEHNERT
Mozartstraße 23 · 8000 München 2
Telefon + Telecopier (089) 53 02 30
Telex 05216 553 pamu d

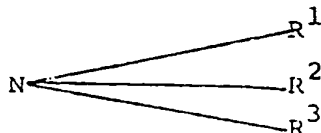
Dr.-Ing. W. DÖRING
K.-Wilhelm-Ring 41 · 4000 Düsseldorf 11
Telefon (0211) 57 50 27

ZUSTELLUNGSANSCHRIFT / PLEASE REPLY TO: HAMBURG, 25. Januar 1983

Wäßriges saures Bad zur Erzeugung galvanisch abgeschie-
dener Zink-Kobaltlegierungen und ein Verfahren zur Er-
zeugung halbgänzender bis glänzender Zink-Kobalt-
Legierungsüberzüge auf einem Substrat unter Verwendung
dieses Bades

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Wäßriges saures Bad zur Erzeugung galvanisch abgeschiedener
Zink-Kobalt-Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß es als
Bestandteile enthält: A Zink-Ionen; B Kobalt-Ionen; C Chlor-
Ionen; E Benzoesäure, Salicylsäure oder Nikotinsäure oder
ein badverträgliches Alkalimetall- oder Ammoniumsalz davon;
F Benzylidenaceton; G N-Allylthioharnstoff oder eine Ver-
bindung der Formel I;



.../2

in der bedeuten:

R^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis Y C-Atomen oder eine Alkylgruppe mit 1 bis Y C-Atomen, von denen mindestens eines mit einer Hydroxylgruppe substituiert ist;

R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können und die gleich oder verschieden von R^1 sein können, ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis Y C-Atomen oder eine Alkylgruppe mit 1 bis Y C-Atomen, von denen mindestens eines mit einer Hydroxylgruppe substituiert ist, wobei Y eine Zahl von 2 bis 6 bedeutet;

H ein ethoxylierter langkettiger acetylenisch ungesättigter Alkohol, ein ethoxyliertes Alkylamin, ein Polyether eines Molekulargewichts im Bereich von etwa 100 bis etwa 1 000 000, ein Polyalkylenglykol, ein Polyglycidol, ein ethoxyliertes Phenol, ein ethoxyliertes Naphthol, ein ethoxyliertes olefinisch ungesättigtes Glycol, ein ethoxyliertes acetylenisch ungesättigtes Glycol oder Gemische davon; und daß es vorzugsweise Kornverfeinerungseffekt hat und die Bestandteile A, B und C und mindestens einen der Bestandteile E, F, G und H enthält.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es auch als Bestandteil D einen Puffer einschließt.
3. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens zwei der Bestandteile E, F, G und H enthält.

1. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens drei der Bestandteile E, F, G und H enthält.
5. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es die Bestandteile E, F, G und H enthält.
5. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert von etwa 3 bis etwa 6 aufweist.
7. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es den Bestandteil A in einer Menge von etwa 40 bis etwa 120 g/l, berechnet als Zinkchlorid, enthält.
3. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es den Bestandteil B in einer Menge von etwa 20 bis etwa 60 g/l, berechnet als Kobaltsulfat oder Kobaltchlorid, enthält.
9. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil C durch Alkalimetall- und /oder Ammonium-Chlorid in einer Menge von etwa 85 bis etwa 245 g/l bereitgestellt wird.
0. Bad nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil D Borsäure und ihre badlöslichen und badverträglichen Salze ist und der Bestandteil in einer Menge von etwa 15 bis etwa 45 g/l vorliegt.

11. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil E in einer Menge von etwa 2 bis etwa 12 g/l vorliegt.
12. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil F in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 0,5 g/l vorliegt.
13. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil G N-Alkylthioharnstoff ist und in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 1 g/l vorliegt.
14. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil G Triethanolamin ist und in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 5 ml/l vorliegt.
15. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil H ethoxylierter langkettiger acetylenisch ungesättigter Alkohol ist und in einer Menge von etwa 1 bis etwa 10 g/l vorliegt.
16. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil H ethoxyliertes Alkylamin ist und in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 10 g/l vorliegt.

Verfahren zur Herstellung eines halbgläänzenden bis glänzenden Zink-Kobalt-Legierungsüberzuges auf einem leitfähigen Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat in ein Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 16 getaucht und kathodisch geladen wird und Strom zwischen einer Anode und dem Substrat für eine zur Abscheidung eines Zink-Kobalt-Überzugs in der gewünschten Dicke ausreichenden Zeit hindurchgeschickt wird.

- . Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Bades innerhalb eines Bereiches von etwa 3 bis etwa 6 gehalten wird.
- . Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Bades in einem Bereich von etwa 15 bis etwa 30°C gehalten wird.
- 1. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß ein nicht-planes Substrat verwendet wird.
- 1. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das mit dem Zink-Kobalt-Legierungsüberzug versehene Substrat aus dem Bad herausgenommen und danach mit einem passivierenden Überzug auf dem Zink-Kobalt-Überzug versehen wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß das mit dem Zink-Kobalt-Überzug versehene Substrat aus dem Bad herausgenommen und in ein zweites Bad getaucht wird, in welchem auf dem Zink-Kobalt-Überzug ein Zink-Schnellüberzug abgeschieden wird.
23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Zink-Schnellüberzug in einer Dicke abgeschieden wird, die ausreicht, daß der Zinküberzug in eine festhaftende im wesentlichen durchgehende Zink-Passivierung umgewandelt werden kann.
24. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat mit dem Zink-Schnellüberzug auf den Oberflächen aus dem zweiten Bad entfernt und danach ein passivierender Überzug auf dem Zink-Schnellüberzug abgeschieden wird.
25. Gegenstand bestehend aus einem Substrat mit einer nicht-planen leitfähigen Oberfläche und einem festhaftenden galvanisch abgeschiedenen halbgänzenden bis glänzenden Zink-Kobalt-Legierungsüberzug auf mindestens einem Teil seiner Oberfläche, wobei der Überzug etwa 0,1 bis etwa 1 Gew.-% Kobalt enthält und der Rest auf 100 Gew.-% im wesentlichen Zink ist.

20.01.88

3302502

- 7 -

6. Gegenstand nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der galvanisch abgeschiedene Zink-Kobalt-Legierungsüberzug eine Dicke von mindestens etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ hat.
7. Gegenstand nach Anspruch 25, gekennzeichnet durch einen festhaftenden passivierenden Überzug auf dem galvanisch abgeschiedenen Zink-Kobalt-Überzug.
8. Gegenstand nach Anspruch 25, gekennzeichnet durch einen festhaftenden, im wesentlichen reinen galvanisch abgeschiedenen Zink-Überzug auf der Oberfläche des galvanisch abgeschiedenen Zink-Kobalt-Überzugs.
9. Gegenstand nach Anspruch 25, gekennzeichnet durch einen festhaftenden Passivierungsüberzug auf der Oberfläche des galvanisch abgeschiedenen Zinks.

Die Erfindung betrifft zusammengesetzte, auf Zink basierende galvanisch abgeschiedene Überzüge neuer Zusammensetzung und neue galvanische Bäder und Verfahren, die zur Erzeugung von galvanisch abgeschiedenen Zink-Kobalt-Legierungsüberzügen auf nicht-plane Substrate geeignet sind.

In der GB-PA 2070063 ist die Galvanisierung von kontinuierlichen Stahlstreifen in einem Zink, Kobalt und Chrom enthaltenden Bad mit hoher Elektrolyt-Strömungsgeschwindigkeit quer zur Bewegung des kathodischen Streifens zwischen dem Streifen und den Anoden offenbart. Die Anmeldung lehrt, daß diese Kombination sogenannte "bare corrosion resistance" (Korrosionsbeständigkeit des bloßen Überzugs) (vor der Passivierung) ermöglicht und ermöglicht, die Korrosionsbeständigkeit nach der Passivierung auf höherem Niveau zu halten, weil größere Veränderungen im Kobaltgehalt des Überzugs vermieden werden, wenn andere Faktoren des Verfahrens innerhalb bestimmter Grenzen verändert werden. So bleibt der Kobaltgehalt zwischen 0,7 und 0,8 % bei Änderung der Temperatur von 35 auf 60°C (obwohl sie bei 30 °C etwa 1,1 und bei 70°C 3,2 % ist).

Bei 50°C schwankt der Kobaltgehalt bei Änderungen in der Stromdichte von 5 bis 40 A/dm² nur zwischen etwa 0,5 und 0,8 %.

Wenn die Strömungsgeschwindigkeit 0,5 m/s beträgt und der Kobaltgehalt im Bad von 5 bis 35 g/l variiert, variiert der Kobaltgehalt des Überzugs von etwa 0,05 bis etwa 0,9 %, während bei einer Strömungsgeschwindigkeit von nur 0,1 m/s der Kobaltgehalt im Überzug zwischen etwa 0,5 und 5,2 % variiert.

Bei einem Kobaltgehalt von 5 g/l und Stromdichten von 30 bis 40 A/dm² bei einer Temperatur von 50°C ist der Kobaltgehalt des Überzugs etwa 0,2 % bei Strömungsgeschwindigkeiten über 0,5 m/s, und bei Kobaltgehalten des Bades von 20 g/l bei Strömungsgeschwindigkeiten über 0,5 m/s ist der Kobaltgehalt des Überzugs etwa 0,8 %.

Die GB-OS 2070063 lehrt, daß Überzüge mit Kobalt in Gegenwart von Chrom mit Kobaltgehalten von mindestens 0,3 % verbesserte Korrosionsbeständigkeit vor der Passivierung (bare corrosion resistance) geben und daß bei über 1,0 % Kobalt der Überzug geschwärzt wird.

Die Lehren der OS basieren auf acetathaltigen Sulfatbädern, und obwohl erwähnt ist, daß Zinkchlorid verwendet werden kann, werden in allen Beispielen Sulfatbäder verwendet. Darüber hinaus wird nicht nur die Anwesenheit von Chrom im Überzug gefordert, sondern alle Beispiele betreffen Kobalt-Überzüge mit 0,7 bis 0,8 % Kobalt. Es sind einige Vergleichs-

oder Bezugsbeispiele gebracht, diese sind jedoch reines Zink oder es sind Kobalt und Chrom gleichzeitig anwesend, wobei der Kobaltgehalt nicht höher als 0,08 % ist.

Die Korrosionstestergebnisse sollen nach dem Chromieren erhalten worden sein; Einzelheiten des Chromierens sind nicht angegeben.

Über eine ältere Arbeit des gleichen Verfahrens unter Verwendung des gleichen Badtyps ist in Nippon Kokan Technical Report Overseas No. 26, 1979, Seite 10 bis 16 berichtet und Sheet Metal Industries International, Dezember 1978, Seite 73 bis 79 und 82, bezieht sich auf galvanisierte Stahlstreifen, die phosphatiert worden sind, und die etwa 0,2 % Kobalt und etwa 0,05 % Chrom enthalten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, verbesserte Korrosionsbeständigkeit bei nicht-kontinuierlich flächigen Teilen, besonders bei Gegenständen, wie Dichtungsscheiben, Schrauben, Klemmen und anderen Teilen von entweder ebener Gestalt mit Ausschnitten oder profilierten Kanten oder Ausnehmungen oder nicht-ebener Gestalt, oder solchen Gegenständen wie Gehäuse, z.B. Gehäuse für Windschutzscheibenwischermotore, zu erreichen, obwohl alle diese Teile von nicht-kontinuierlich flächiger Form große Änderungen in den Stromdichtebedingungen von Stelle zu Stelle über ihre Oberfläche erzeugen. Sie haben

Bereiche hoher Stromdichte (HCD) an ihren Kanten oder den Enden von Projektionen, Bereiche niedriger Stromdichte (LCD) in Ausschnitten, Ausnehmungen oder Falzen und Bereiche mittlerer Stromdichte (MCD).

Diesen Teilen soll aber nicht nur verbesserter Korrosionswiderstand verliehen werden, gleichzeitig soll eine Deckschicht halbgläänzenden oder glänzenden Aussehens erhalten werden; denn je besser das Aussehen, um so attraktiver ist das Erzeugnis für den Verbraucher, vorausgesetzt, die Korrosionsbeständigkeit bleibt aufrechterhalten.

Die Aufgabe wird durch das Bad des Anspruches 1 und das Verfahren des Anspruches 17 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Es ist gefunden worden, daß Sulfatbäder, wie die nach der GB-OS 2070063 ungeeignet sind, glänzende oder halbgläänzende kontinuierliche Überzüge auf Teilen der Art, auf die die Erfindung gerichtet ist, zu erhalten.

Außerdem waren übliche saure Zinkchloridbäder, denen Kobalt zugefügt wurde, unzulänglich bis die erfindungsgemäßen Additivsysteme gefunden wurden. Nur dann lassen sich Zink-Kobalt-Legierungsüberzüge mit Kobaltgehalten unter 1 % erhalten; nur mit diesem Additivsystem lassen sich Zink-Kobalt-Legierungs-

überzüge mit Kobaltgehalten unter 1 % erhalten. Mit diesem Kobaltgehalt werden solche Legierungen in preislicher Hinsicht konkurrenzfähig mit Zink-Nickellegierungen, die 10 % Nickel enthalten, an denen viele Forscher arbeiten, aber bis jetzt ohne Erfolg hinsichtlich eines wirtschaftlich lebensfähigen Systems. Solche Zink-Nickel-Überzüge bringen auch Probleme hinsichtlich Duktilität, indem sie zum Brüchigwerden neigen.

Über Zink-Kobalt-Legierungen eines Kobalt-Gehalts von etwa 0,1 bis etwa 1,5 %, abgeschieden aus acetathaltigen Sulfatbädern bei einem pH-Wert von 4,2, 50°C und 30 A/dm² auf Stahlblech berichtet Adaniya in J. Electrochem. Soc. Vol. 128, Nr. 10, Seite 2081 bis 2085 (Oktober 1981). Über Chromieren oder Passivieren dieser Überzüge ist nichts offenbart.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben versucht, diesen Badtyp zu verwenden, doch wiederum, er ist unwirksam bei Gegenständen mit ausgenommenen Komponenten, deren Geometrie große Änderungen in der Stromdichte von Stelle zu Stelle über die galvanisch zu überziehende Oberfläche erzwingt.

Leidheiser et al hat über spektroskopische Analysen von galvanisch abgeschiedenen Zink-Kobalt-Überzügen in J. Electrochem. Soc. Vol. 128 Nr. 7, Seite 1456 bis 1459 (Juli 1981) berichtet.

000183

3302502

- 13 -

Leidheiser hat ebenfalls ein Sulfatbad verwendet, das Kobalt, dotiert mit 57 Co, sehr kleine Mengen Chrom und auch Acetat enthielt.

Leidheiser hat Überzüge analysiert, die enthalten: 0,68 bis 0,90 % Kobalt; 0,12 bis 0,24 % Kobalt; 0,08 bis 0,12 % Kobalt; und 0,03 bis 0,1 % Kobalt sowie 0,008 bis 0,014 %; etwa 0,5 %, etwa 0,75 % und etwa 2 %. Bei keinem dieser Überzüge ist angegeben, daß er chromiert oder passiviert war.

Es ist gefunden worden, daß Zink-Kobalt-Überzüge auf einzelnen Komponenten, die nicht-kontinuierlich flächige Substrate (not continuous sheet substrates) sind, bei Verwendung des sauren Chlorid-Zink-Kobalt-Bades nach der Erfindung erhalten werden, und daß die Überzüge über einen weiten Stromdichtebereich halbgläzend bis glänzend sein können.

Es ist gefunden worden, daß bei Kobalt im Bereich von etwa 0,10 %, vorzugsweise 0,21 %, insbesondere 0,25 % bis zu 0,8 %, vorzugsweise weniger als 0,7 %, noch genauer bis zu 0,67 %, insbesondere bis zu 0,65 % eine sehr viel bessere Korrosionsbeständigkeit vor der Passivierung erhalten wird und außerdem, daß innerhalb dieses Kobalt-Gehaltsbereiches, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 0,4 %, insbesondere von 0,15 bis 0,35 % Passivierung erreicht werden kann, z.B. durch die übliche Dichromat-Passivierung, um verbesserte Gesamtkorrosionsbe-

.../14

ständigkeit zu erhalten.

So wird durch die Erfindung ein Teil mit einer nicht-planen Oberfläche bereitgestellt, die einen kontinuierlichen festhaftenden halbgläänzenden oder glänzenden Zink-Kobalt-Legierungsüberzug trägt, der bis zu etwa 5 Gew.-% Kobalt enthält, gewöhnlich weniger als etwa 1 %, im allgemeinen 0,1 bis 0,8 %, vorzugsweise 0,1 bis weniger als 0,7 %, vorzugsweise 0,15 bis 0,65 % und insbesondere 0,21 bis 0,35 %, noch bevorzugter 0,22 bis 0,30 %. Der Überzug hat eine Dicke von vorzugsweise mindestens 1 μm , z.B. mindestens 2 μm , insbesondere 2 bis 20 μm , noch bevorzugter 3 bis 15 μm , z.B. 5 bis 10 μm .

Unter "plan" ist irgendeine Oberfläche zu verstehen, die eben und frei von Löchern, Ausschnitten, Ausnehmungen und Quellungen sind. Eine nicht-plane Oberfläche ist irgendeine, die nicht-plan, wie vorstehend definiert, ist.

Der Kobaltgehalt des Zink-Kobalt-Überzugs kann leicht bestimmt werden, indem der Überzug in verdünnter Salzsäure gelöst und der Kobaltgehalt nach der üblichen Methode der induzierten couple plasma Atomemissions-Spectrophotometrie (hierin mit I.C.P.-Analyse bezeichnet) bestimmt wird.

Solche galvanischen Überzüge nach der Erfindung haben den

Vorteil, daß sie auch passiviert werden können, z.B. mit den gebräuchlichen Dichromat-Passivierungstauchlösungen. Nach einer alternativen zufriedenstellenden Ausführungsform der Erfindung wird ein Gegenstand bereitgestellt, bestehend aus einem Substrat mit einer nicht-planen leitfähigen äußeren Oberfläche, auf der ein glänzender Zink-Kobalt-Überzug galvanisch abgeschieden ist, welcher Kobalt in einer Menge enthält, die erhöhte Widerstandsfähigkeit gegenüber Korrosion durch Salzspray, wie in der ASTM 117 festgelegt, bewirkt, und der einen dünnen Zink-Schnellüberzug einer Dicke, die ausreicht, den Zinküberzug in ein haftendes im wesentlichen kontinuierliches Zinkpassivat umzuwandeln, trägt.

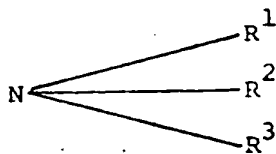
Es ist gefunden worden, daß gute Ergebnisse hinsichtlich Gesamtkorrosionsbeständigkeit erhalten werden kann, wenn der Kobaltgehalt im Bereich von 0,1 bis 0,4 Gewichtsprozent, insbesondere von 0,15 bis 0,35 % liegt.

In einer bevorzugten Ausführungsform erstreckt sich die Erfindung auch auf einen Gegenstand, dessen Oberfläche einen galvanisch abgeschiedenen kontinuierlichen haftenden passivierten Zink-Kobalt-Legierungsüberzug trägt, der 0,1 bis 0,4 Gew.-% Kobalt, vorzugsweise 0,15 bis 0,35 Gew.-% Kobalt enthält. Der Überzug hat eine Dicke von mindestens 1 μm , z.B. mindestens 2 μm , insbesondere 2 bis 20 μm , besonders bevorzugt 3 bis 15 μm , z.B. 5 bis 10 μm . Die Oberfläche ist vor-

zugsweise auch halbgläzend bis glänzend.

Nach diesem Aspekt der Erfindung kann der Gegenstand ein Teil sein, das eine nicht-plane Oberfläche bietet oder der Gegenstand kann plan sein.

Nach einem anderen Aspekt der Erfindung wird ein Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Zink-Kobalt-Überzügen bereitgestellt, das zweckmäßigerweise 0,1 bis 0,8 %, insbesondere 0,15 bis 0,65 % Kobalt aufweist, und welches als Bestandteile enthält: A eine Quelle für Zinkionen, B eine Quelle für Kobaltionen, C eine Quelle für Chloridionen (welche gleich oder verschieden sein kann wie A oder B), D Borsäure, E Benzoesäure, Salicylsäure oder Nikotinsäure oder ein badverträgliches Alkalimetall- oder Ammoniumsalz davon, F Benzylidenacetone, G N-Allylthioharnstoff oder eine Verbindung der Formel I:



in der bedeuten:

R^1 eine Alkylgruppe mit 1 bis Y C-Atomen oder eine Alkylgruppe mit 1 bis Y C-Atomen, von denen mindestens eines mit einer Hydroxylgruppe substituiert ist, und R^2 und R^3 , die gleich oder verschieden sein können und

die gleich oder verschieden von R^1 sein können, ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis Y C-Atomen oder eine Alkylgruppe mit 1 bis Y C-Atomen, von denen mindestens eines mit einer Hydroxyl- oder Aminogruppe substituiert ist, wobei Y eine Zahl von 2 bis 6, vorzugsweise, 2,3 oder 4 bedeutet; und wobei vorzugsweise mindestens ein Rest von R^1 , R^2 und R^3 eine mit einer Hydroxylgruppe substituierte Alkylgruppe ist; und

H ein ethoxylierter langkettiger acetylenischer Alkohol, ein ethoxyliertes Alkylamin oder ein Polyethylenglykol. Vorzugsweise hat das Bad Kornverfeinerungseffekt und enthält mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, insbesondere mindestens drei und ganz besonders bevorzugt alle der Bestandteile E, F, G und H, z.B. G und H oder G und F oder G und E oder G, H und F oder G, H und E oder F und H oder E und F und H. Das Bad hat einen pH-Wert von 3 bis 6, z.B. von 4 bis 5.

In weiteren Begriffen kann der Bestandteil H sein: ein Polyether eines Molekulargewichts im Bereich von etwa 100 bis etwa 1 000 000; ein Polyalkylenglykol, wie ein Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol; ein Polyglycidol, ein ethoxyliertes Phenol; ein ethoxyliertes Naphthol; ein ethoxyliertes acetylenisches Glycol; ein ethoxyliertes olefinisches Glycol; ein ethoxyliertes Alkylamin oder ein Gemisch davon.

Der Bestandteil G kann Triethanolamin sein, in welchem
 $R^1 = R^2 = R^3 = -CH_2CH_2OH$ oder N-Allylthioharnstoff.

Der Bestandteil G kann beim Galvanisieren bei niedrigen Stromdichten, z.B. beim Trommelgalvanisieren weggelassen werden. Er ist aber äußerst zweckmäßig, wenn bei höheren Stromdichten galvanisiert wird, wie z.B. beim Galvanisieren im Gestell.

Der Bestandteil A wird vorzugsweise durch Zinkchlorid bereitgestellt, z.B. in einer Konzentration von 40 bis 120 g/l, wie 60 bis 100 g/l und insbesondere 70 bis 90 g/l, das sind 33 bis 43 g/l Zinkionen.

Der Bestandteil B wird vorzugsweise durch Kobaltsulfat oder Kobaltchlorid bereitgestellt, z.B. in einer Konzentration des Sulfats von 20 bis 60 g/l, wie 30 bis 50 g/l und insbesondere 35 bis 45 g/l; das sind 7 bis 10 g/l Kobaltionen.

Der Bestandteil C wird vorzugsweise als Alkalimetall- oder Ammonium-Chlorid bereitgestellt, z.B. als Natriumchlorid in einer Konzentration von 85 bis 245 g/l oder 100 bis 200 g/l, insbesondere 150 bis 180 g/l, d.h. 90 bis 100 g/l Chloridionen, oder wenn in dem bevorzugten Fall der Bestandteil A Zinkchlorid ist, in einem Bereich von 125 bis 165 g/l Chloridionen (bezogen auf 70 bis 90 g/l $ZnCl_2$ und 150 bis 180 g/l NaCl).



3302502

- 19 -

Anstelle von Natriumchlorid kann Kaliumchlorid verwendet werden, was den Vorteil hat, daß der Trübungspunkt der anionischen und/oder nicht-ionischen Netzmittel erhöht wird.

Bestandteil D, Borsäure, ist wahlfrei, liegt aber vorzugsweise vor, und zwar in einer Konzentration von 15 bis 45 g/l, z.B. 20 bis 40 g/l und insbesondere 25 bis 35 g/l.

Bestandteil E kann Natriumsalicylat oder Natriumnikotinat oder Natriumbenzoat sein und liegt vorzugsweise in einer Konzentration im Bereich von 2 bis 12 g/l, z.B. 3 bis 10 g/l, insbesondere 4 bis 6 g/l vor.

Bestandteil F, Benzylidenaceton, liegt vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 bis 0,5 g/l, z.B. 0,07 bis 0,2 g/l vor.

Bestandteil G kann Triethanolamin sein, welches in einer Menge von 0,5 bis 5 ml/l, z.B. 0,7 bis 3 ml/l vorliegt, aber bevorzugt wird N-Allylthioharnstoff, welches in einer Menge von 0,01 bis 1 g/l, z.B. 0,05 bis 0,5 g/l verwendet werden kann.

Der Bestandteil H kann ein ethoxylierter langkettiger acetylenisch ungesättigter Alkohol sein, der vorzugsweise eine C₆ bis C₁₅, z.B. C₈ bis C₁₂, insbesondere C₁₀-kettige Ver-

bindung ist, die mit einer oder mehr, z.B. 2 bis 6, insbesondere 4 Seitenketten substituiert sein kann, z.B. einer Seitenkette mit bis zu 4 C-Atomen, insbesondere Methyl. Vorzugsweise ist es das Reaktionsprodukt von 20 bis 40, z.B. 25 bis 35, insbesondere 30 Molen Ethylenoxid pro Mol acetylenischem Alkohol. Besonders bevorzugt wird ein ethoxylierter Tetramethyl-Decyndiol, EO 30:1, der in einer Konzentration von 1 bis 10 g/l, z.B. 2 bis 8, insbesondere etwa 4 bis 6 g/l verwendet werden kann. Bestandteil H kann auch ein ethoxyliertes langkettiges Alkylamin sein, dessen Alkylgruppe vorzugsweise 10 bis 30, z.B. 16 bis 20, insbesondere 18 C-Atome aufweist. Vorzugsweise ist es das Reaktionsprodukt von 10 bis 100, z.B. 40 bis 60, insbesondere 50 Molen Ethylenoxid pro Mol Alkylamin; im besonderen wird bevorzugt ein ethoxyliertes (C₁₈-Alkyl)-Amin, EO 50:1, das in einer Konzentration von 0,1 bis 10 g/l, z.B. 0,5 bis 5 g/l, insbesondere 1 g/l verwendet werden kann. Bestandteil H kann auch ein Polyethylenglykol eines Molekulargewichts im Bereich von 1000 bis 6000, z.B. 1250 bis 4500, insbesondere etwa 1500 bis 4000 sein, das in einer Menge von 0,1 bis 10 g/l, z.B. 1 bis 5 g/l, insbesondere 4 g/l verwendet werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein galvanisches Bad zur Erzeugung glänzender Zink-Kobalt-Überzüge bereitgestellt, die vorzugsweise 0,1 bis 1,0 % Kobalt enthalten, wobei das Bad aufweist: Bestandteil A, Zinkchlorid

(ZnCl_2) als Quelle für Zinkionen in einer Konzentration von 40 bis 120 g/l, z.B. 60 bis 100, insbesondere 70 bis 90 g/l; Bestandteil B, Kobaltsulfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) als Quelle für Kobaltionen in einer Konzentration von 20 bis 60 g/l, z.B. 30 bis 50, insbesondere 35 bis 45 g/l; Bestandteil C, Natriumchlorid als Quelle für Chlorionen, in einer Konzentration von 85 bis 245 g/l, z.B. 100 bis 200 g/l und insbesondere 150 bis 180 g/l; Bestandteil D, Borsäure in einer Konzentration von 15 bis 45 g/l, z.B. 20 bis 40, insbesondere 25 bis 35 g/l; Bestandteil E, Natriumbenzoat in einer Konzentration im Bereich von 2 bis 12 g/l, z.B. 3 bis 10, insbesondere 4 bis 6 g/l; Bestandteil F, Benzylidenaceton in einer Konzentration von 0,05 bis 0,5 g/l, z.B. 0,07 bis 0,2 g/l; Bestandteil G, Triethanolamin, in einer Menge von 0,5 bis 5 ml/l, z.B. 0,7 bis 3 ml/l; Bestandteil H, ethoxyliertes Tetramethyl-Decynol - EO 25 bis 35:1, in einer Menge von 1 bis 10 g/l, insbesondere 4 bis 6 g/l; und das Bad hat einen pH-Wert von 3 bis 6, z.B. 4 bis 5.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein galvanisches Bad zur Erzeugung glänzender Zink-Kobalt-Überzüge, die vorzugsweise mehr als 0,21 % Kobalt enthalten, bereitgestellt, wobei das Bad enthält: Bestandteil A, Zinkchlorid, als Quelle für Zinkionen in einer Konzentration von 40 bis 120 g/l, z.B. 60 bis 100 und insbesondere 70 bis 90 g/l; Bestandteil B, Kobaltchlorid

($\text{CoCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) als Quelle für Kobaltionen in einer Konzentration von 20 bis 60 g/l, z.B. 25 bis 45 und insbesondere 30 bis 40 g/l; Bestandteil C, Kaliumchlorid als Quelle für Chloridionen in einer Konzentration von 85 bis 245 g/l oder 100 bis 200 g/l und insbesondere 150 bis 180 g/l; Bestandteil D, Borsäure in einer Konzentration von 15 bis 45 g/l, z.B. 20 bis 40 und insbesondere 25 bis 35 g/l; Bestandteil E, Natriumbenzoat in einer Konzentration im Bereich von 1 bis 12 g/l, z.B. 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 g/l, Bestandteil F, Benzylidin-Aceton in einer Konzentration von 0,05 bis 0,5 g/l, z.B. 0,07 bis 0,2 g/l; wahlfrei Bestandteil G, N-Allylthioharnstoff in einer Menge von 0,1 bis 1 g/l, z.B. 0,05 bis 0,5 g/l; Bestandteil H, ethoxyliertes Tetramethyldecyldiol, EO 25 bis 35:1, in einer Menge von 1 bis 10 g/l, vorzugsweise 4 bis 6 g/l, oder ein ethoxyliertes C_{16-20} -Alkylamin, EO 40 bis 60:1, in einer Menge von 0,1 bis 10 g/l, z.B. 0,5 bis 5 g/l, oder ein Polyethylenglykol eines Molekulargewichts von 2500 bis 4500 in einer Menge von 0,1 bis 10 g/l, z.B. 1 bis 5 g/l oder ein Gemisch davon; das Bad hat einen pH-Wert von 3 bis 6, z.B. 4 bis 5.

Das galvanische Bad wird nach dem Verfahrensaspekt der Erfindung vorzugsweise bei einem pH-Wert von 4 bis 5, einer Temperatur von 15 bis 30°C und einer Stromdichte von 1 bis 5 A/dm² betrieben. Es wird vorzugsweise mechanische Bewegung angewandt. Das zu galvanisierende Substrat wird als

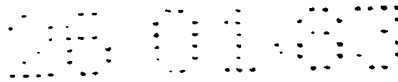
das Werkstück verwendet und die Anoden sind reine Zinkanoden.

Eine Zinkpassivierung kann durch Chromat- oder Dichromat-Passivierung z.B. unter Verwendung eines Passivierungs-Tauchbades vorgesehen werden.

Das so beschichtete Teil oder Substrat kann dann ohne weitere Behandlung (vom Waschen und Trocknen abgesehen) verwendet werden. Es hat ein ausgezeichnet glänzendes oder halbgeländendes Aussehen. Es kann aber auch mit einem organischen Überzug z.B. von Wachs, Lack oder Farbanstrich versehen werden.

Wie weiter oben bemerkt, wird der Zink-Kobalt-Überzug vorzugsweise mit einem haftenden Passivat, z.B. durch übliche Passivierung versehen. Die bevorzugte Passivierung ist eine Dichromat-Passivierung, da sie eine sehr effektive Korrosionsbeständigkeit verleiht. Andere Passivierungstechniken werden jedoch ebenfalls als im Rahmen der Erfindung liegend angesehen.

Die Erfindung erstreckt sich auch auf ein mehrstufiges Verfahren, in welchem auf dem galvanisch aufgetragenen Zink-Kobalt-Überzug ein im wesentlichen reiner Zink-Schnellüberzug (zinc flash) aufgetragt wird, der dann in ein Zink-Passivat umgewandelt wird.



3302502

- 24 -

Der Zinkschnellüberzug (oder die Zinkvordeckung) ist vorzugsweise im wesentlichen reines Zink eines Reinheitsgrades von z.B. 99,90 % oder 99,95 % oder darüber und ist vorzugsweise frei von Kupfer; sie enthält bestimmt weniger als 10 %, z.B. weniger als 5 % und vorzugsweise weniger als 1 % der Menge Kobalt in der Zink-Kobalt-Schicht. Der Zink-Schnellüberzug ist so dick, daß er den Glanz der Zink-Kobalt-Schicht noch erscheinen läßt, so daß das Aussehen des Mehrschichtüberzugs glänzend ist, obwohl nicht ganz so glänzend wie die Zink-Kobalt-Schicht vor Aufbringen des Zink-Schnellüberzugs. Typischerweise hat der Zink-Schnellüberzug eine Dicke unter $1\text{ }\mu\text{m}$, z.B. unter $0,7\text{ }\mu\text{m}$ oder sogar $0,5\text{ }\mu\text{m}$. Die untere Grenze für die Dicke wird durch die Forderung diktiert, daß der Überzug dick genug sein muß, so daß nach der Passivierung ein festhaftendes Zinkpassivat vorliegt. Die bevorzugte Passivierung ist die Dichromat-Passivierung, insbesondere eine Dichromat-Tauchpassivierung, da diese eine sehr effektive Korrosionsbeständigkeit verleiht. Andere Passivierungstechniken werden jedoch als im Rahmen der Erfindung liegend angesehen.

Die Passivierung löst das Meiste des reinen Zink-Schnellüberzugs und bildet an seiner Stelle ein Zink-Passivat. Die Dicke des Passivierungsüberzugs kann größer sein als die des ursprünglichen Zink-Schnellüberzugs.

.../25

Der Zink-Schnellüberzug kann durch kurzen elektrolytischen Kontakt von z.B. 5 bis 40 Sekunden, insbesondere 20 bis 30 Sekunden mit einem reinen Zinkbad erzeugt werden. Das Zinkbad kann enthalten: 40 bis 120 g/l, z.B. 60 bis 100 g/l, insbesondere 70 bis 90 g/l Zinkchlorid, 85 bis 245 g/l, z.B. 100 bis 200 g/l, insbesondere 150 bis 180 g/l Natriumchlorid und 15 bis 45 g/l, z.B. 20 bis 40 und insbesondere 25 bis 35 g/l Borsäure. Es werden die gleichen Galvanisierungsbedingungen angewandt, wie beim Zink-Kobalt-Bad.

Der Zink-Schnellüberzug wird dann in ein Zink-Passivat umgewandelt, vorzugsweise durch Chromat- oder Dichromat-Passivierung, z.B. unter Verwendung eines Tauchpassivierungsbades bei 22°C in einer Zeit, die nicht ausreicht, den ganzen Zink-Schnellüberzug aufzulösen, z.B. in 20 bis 30 Sekunden.

Das so beschichtete Teil oder Substrat kann dann ohne weitere Behandlung (vom Waschen und Trocknen abgesehen) verwendet werden. Es ist von ausgezeichnet glänzendem Aussehen. Oder es kann mit einem organischen Überzug, z.B. einem Lack, einem Wachsüberzug oder einem Anstrich versehen werden.

Durch die Erfindung ist die Möglichkeit geschaffen auf nicht-planen Substraten, bei deren Galvanisierung erhebliche Änderungen in der Stromdichte, z.B. im Bereich von 0,1 bis 8 oder 9 A/dm², auftreten, zusammengesetzte Schutzstrukturen aufzubringen.

Die Erfindung kann auf verschiedene Weise praktisch verwirklicht werden. Bestimmte spezielle Ausführungsformen werden nachstehend beschrieben und die Erfindung an den folgenden Beispielen veranschaulicht. Wenn nicht anders angegeben bedeuten Teile und Prozente Gewichtsteile und Gewichtsprozente.

Beispiel 1

Herstellung eines Zink-Kobalt-Überzugs

Es wurde ein Bad folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Bestandteil</u>		<u>g/l</u>	
A	Zinkchlorid (ZnCl_2)	80	
		40	Zink
B	Kobaltsulfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	38,4	
		8	Kobalt
C	Natriumchlorid	165	
		100	Chlorid-Ionen
		142	
D	Borsäure	30	
E	Natriumbenzoat	4,75	
F	Benzyliden-aceton ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}=\text{OCH}_3$)	0,1	
G	Triethanolamin	1 ml/l	
H	ethoxiliertes 2, 3, 7, 9,- Tetramethyl-5-decyn-4, 7-diol EO 30:1		
		4,8	
		pH 4,5	

Eine glatte Flußstahlplatte wurde gereinigt, in üblicher Weise unter Anwendung der beim Verzinken von Stahl gebräuchlichen Methoden aktiviert und danach durch Tauchen in das vorstehend beschriebene Bad bei 23°C 10 Minuten bei einer Stromdichte von 2 A/dm² und mechanischem Rühren mit einem 10 µm dicken Überzug versehen. Der Überzug war glänzend, enthielt 0,6 bis 0,8 % Kobalt und zeigte ausgezeichneten Korrosionswiderstand im Neutralsalz-Sprühtest nach ASTM 117.

Beispiel 2

Herstellung eines Zink-Kobalt-Überzuges

Es wurde ein Bad folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Bestandteil</u>		<u>g/l</u>	
A	Zinkchlorid (ZnCl ₂)	80	
B	Kobaltchlorid (CoCl ₂ ·6H ₂ O)	32,5	
C	Kaliumchlorid	165	
		78,6	Chlorionen
	Gesamt-Chlor-Ionen	128	
D	Borsäure	30	
E	Natriumbenzoat	3,0	
F	Benzyliden-aceton (C ₆ H ₅ CH = CHC = OCH ₃)	0,1	
G	N-Allylthioharnstoff	0,1	
H	ethoxiliertes 2, 3, 7, 9-Tetra- methyl-5-decyn-4,7-diol, EO 30:1	1,0	
	ethoxiliertes (C ₁₈ -Alkyl)-amin EO 50:1	1	
	Polyethylglycol, M.G. 4000	4	
	pH	4,5	

Eine glatte Flußstahlplatte wurde gereinigt, in üblicher Weise unter Anwendung der beim Verzinken von Stahl gebräuchlichen Methoden aktiviert und danach durch Tauchen in das vorstehend beschriebene Bad bei 23°C 10 Minuten bei einer Stromdichte von 2 A/dm² und mechanischem Rühren mit einem 10 µm dicken Überzug versehen. Der Überzug war glänzend, enthielt 0,2 bis 0,4 % Kobalt und zeigte ausgezeichneten Korrosionswiderstand im Neutralsalz-Sprühtest nach ASTM 117.

Beispiel 3

Herstellung eines Zink-Kobalt-Überzugs

Es wurde ein Bad folgender Zusammensetzung hergestellt:

Bestandteil		g/l	
A	Zinkchlorid (ZnCl ₂)	80	
B	Kobaltchlorid (CoCl ₂ ·6H ₂ O)	32,5	
C	Kaliumchlorid	165	
		78,6	Chlorid-Ionen
	Gesamtchlor-Ionen	128	
D	Borsäure	30	
E	Natriumbenzoat	3,0	
F	Benzyliden-aceton (C ₆ H ₅ CH = CHC = OCH ₃)	0,1	
G			nicht vorhanden
H	ethoxiliertes 2, 3, 7, 9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol, EO 30:1	1,0	
	ethoxiliertes (C ₁₈ -Alkyl)-amin, EO 50:1	1	
	Polyethylenglycol M.G. 4000	4	
	pH	4,5	

Dieses Bad zeigte sich für Galvanisierungen bei niedriger Stromdichte, wie beim Trommelgalvanisieren gut geeignet. Der Bestandteil G war nur zum Galvanisieren bei hohen Stromdichten notwendig. Es wurden Stahlschrauben in dem vorstehend angegebenen Bad trommelgalvanisiert, und zwar bei 27 bis 29°C 15 bis 20 Minuten und einer durchschnittlichen Stromdichte von 0,5 bis 1,0 A/dm² (z.B. 100 Amps für eine Beschickung, die einen Oberflächenbereich von 100 dcm hat) und bei einer Trommelgeschwindigkeit von etwa 6 UpM. Der Überzug war etwa 10 µm dick, glänzend und enthielt 0,2 bis 0,4 % Kobalt. Er zeigte ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit im Neutral-salz-Sprühtest nach der Methode ASTM 117.

Beispiel 4

Erzeugung eines Passivats

Es wurde ein übliches gelbes Dichromat-Passivierungsbad verwendet, das enthielt: 4 g/l Chromsäure, 1 g/l Natriumsulfat, 3-4 ml/l konzentrierte Salpetersäure. Es hatte einen pH-Wert von 1,4 bis 1,8. Das Bad wurde bei 25°C verwendet, die Eintauchzeit war 20 bis 30 Sekunden.

Das Produkt des Beispiels 1 wurde mit kaltem Wasser gespült und in das Passivierungsbad von 27°C 35 Sekunden eingetaucht um ein Passivat zu bilden. Der passivierte galvanische Überzug hatte nach Spülen in kaltem und dann in heißem Wasser und Trocknen noch ein gut glänzendes Aussehen.

Beispiel 5

Es wurde ein reiner Zinküberzug auf einer Testplatte, wie der in Beispiel 1 benutzten, unter Verwendung eines üblichen Bades nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

Zinksulfat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	500 g/l
Natriumsulfat ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	50 g/l
Natriumacetat	12 g/l
pH	4,0

Gearbeitet wurde bei einer Stromdichte von 15 A/dm^2 , einer Badtemperatur von 50°C und die Galvanisierzeit war 2 Minuten.

Beispiel 6

Das Produkt des Beispiels 5 wurde mit kaltem Wasser gespült und dann, wie in Beispiel 4 beschrieben, 20 Sekunden passiviert.

Die Produkte der Beispiele 1, 4, 5 und 6 wurden dem Neutralsalz-Spraytest nach ASTM 117 unterzogen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 angegeben.

Es könnten auch andere Puffer als Borsäure als Bestandteil D verwendet werden, aber Borsäure ist bevorzugt. Die Anwesenheit des Bestandteil D ist bevorzugt, aber ist nicht in allen Fällen erforderlich.

Tabelle 1

Beispiel	Gewicht des Überzugs (g/dm ²)	Überzugszusammensetzung % Co	Passivierung	Beginn der Bildung weißen Rosts (2) (1)	100 % weißer Rost (1)	Beginn der Bildung roten Rosts (3) (1)	30% roter Rost (1)
1	0,67	0,6	-	24	24	240	406
4	0,67	0,6	Dichromat 35 s.	240	480	576	>648
5	0,64	Null	-	24	24	72	120
6	0,64	Null	Dichromat 20 s.	169	384	480	648
<u>Bemerkungen zu Tabelle 1</u> (1) Stunden des Ausgesetztseins dem Neutralsalz-Spray gemäß ASTM 117 (2) weißer Rost sind Zinkcarbonate (3) roter Rost zeigt Korrosion des darunterliegenden Stahlsubstrats an							

3302502

Beispiele 7 bis 23

Hull-Zellen-Stahlplatten (Galvanisierfläche 1 dm²) wurden in einem rechteckigen Behälter mit 30 l Inhalt unter Anwendung eingesackter Zinkanoden (bagged zinc anodes), Filtrieren, einer Stromdichte von 2 A/dm² und Badbewegung mittels Luft vom Boden des Behälters aus galvanisiert.

Die verwendeten Bäder hatten unterschiedliche Kobaltgehalte innerhalb des nachstehend angegebenen Bereiches; der genaue Wert für jedes Beispiel ist der Tabelle 2 zu entnehmen.

Badzusammensetzung

Bestandteil		g/l
A	ZnCl ₂	78,0
B	CoCl ₂	3,25-32,5 (0,8 bis 8,0 g/l als Co)
C	Kaliumchlorid	165
D	Borsäure	30
E	Natriumbenzoat	4
F	Benzyliden-aceton	0,05
	Alkyl-naphthalinsulfonat	0,2
	Diethylenglycol-monoethylether	0,2
H	ethoxilierter 2, 3, 7, 9-Tetramethyl-5-decyn-4, 7-diol, EO 30:1	1,2
	ethoxiliertes (C ₁₈ -Alkyl)-amin, EO 50:1	1,2
	Polyethylenglycol M.G. 4000	3,6

In Tabelle 2 ist aufgeführt: der Kobaltgehalt in g/l Co (B), der pH-Wert des Bades, die Temperatur, die Badbewegung und der Kobaltgehalt des Überzugs (gemessen in den in Fig. 1 gezeigten Bereichen, wie weiter unten besprochen) und die Überzugsdicke an derselben Stelle in μm .

Tabelle 2

Bei- spiel	B	pH	Temp. °C	Bewegung l/min Luft	% Co		Überzugsdicke	
					LCD	HCD	LCD	HCD
7	0,8	4,70	30	2	0,01	0,01	5,58	10,67
8	4,0	4,70	30	2	0,04	0,04	5,78	10,14
9	6,0	4,45- 4,70	30	2	0,06	0,07	5,71	10,34
10	8,0	4,70	30	2	0,09	0,11	5,83	10,39
11	8,0	4,75	30	2	0,11	0,12	5,79	10,14
12	8,0	4,70	30	2	0,09	0,11	5,93	9,83
13	8,0	5,20	30	2	0,10	0,11	6,42	10,04
14	8,0	4,75	30	(1)	0,16	0,16	5,72	9,73
15	8,0	5,20	37	1,5	0,13	0,13	5,58	9,62
16	8,0	4,75	37	2	0,16	0,17	5,51	10,22
17	8,0	5,20	30	keine	0,17	0,17	4,71	8,46
18	8,0	4,75	30	keine	0,18	0,25		
19	8,0	5,20	45	1,5	0,28	0,30	5,20	9,95
20	8,0	4,75	45	2	0,23	0,25	5,38	10,61
21	8,0	4,75	37	keine	0,24	0,39	6,36	11,00
22	8,0	5,20	45	keine	0,40	0,51	6,09	9,54
23	8,0	4,75	45	keine	0,30	0,37	5,73	9,47

Bemerkung zu Tabelle 2

(1) Kathodenstab

Figur 1 ist eine Draufsicht auf eine Hull-Zellen-Platte, wie sie in den Beispielen 7 bis 23 (und den noch folgenden Beispielen 24 und 25) verwendet wurden.

Der Kobaltgehalt wurde bestimmt, indem die mit LCD und HCD bezeichneten Musterbereiche, die eine Größe von 1 cm x 2 cm hatten, herausgeschnitten wurden, diese Proben in verdünnter Salzsäure gelöst und auf Kobalt und Zink mittels I.C.P. analysiert wurden.

Beispiel 24 und 25

Das Vorgehen in den Beispielen 7 bis 23 wurde wiederholt, jedoch die nachstehende Badzusammensetzung verwendet.

Bestandteil		g/l
A	ZnCl ₂	80
B	CoCl ₂	32,5
C	NaCl	165
D	Borsäure	30
E	Natriumbenzoat	5
F	Benzyldenaceton	0,05
	Alkyl-naphthalinsulfonat	0,2
	Diethylenglycol-monoethylether	0,2
H	ethoxiliertes 2, 3, 7, 9-Tetramethyl-5-decyn-4, 7-diol, 30:1	0,48

Das Bad des Beispiels 25 war das gleiche wie das des Beispiels 24, ausgenommen der Zusatz von 1 ml/l Triethanolamin (Bestandteil G).

20 01 80

3302502

- 35 -

Tabelle 3 gibt die gleichen Werte für diese Beispiele wie Tabelle 2 für die Beispiele 7 bis 22.

Tabelle 3

Bei- spiel	B	pH	Temp. °C	Bewegung l/min Luft	% Co		Überzugsdicke	
					LCD	HCD	LCD	HCD
24	8,0	4,80	28	(1)	0,46	0,60	6,57	9,54
25	8,0	4,75	28	(1)	0,52	0,78	6,41	9,72

Bemerkung zu Tabelle 3

(1) mechanischer Rührer.

Die Produkte der Beispiele 7 bis 25 wurden dann dem Neutral-salz-(5%)-Sprühtest nach ASTM 117 unterworfen. Die Ergebnisse, erhalten nach verschieden langen Perioden des Ausgesetztseins, sind in Tabelle 4 in "% roter Rost" wiedergegeben. Tabelle 4 enthält auch zum Vergleich die Ergebnisse, erhalten an einer Standardplatte, die mit einem 100 % Zinküberzug (Beispiel 26) einer Dicke der gleichen Größenordnung (8 µm) versehen war.

Tabelle 4

Bei- spiel	% Co	Dauer des Ausgesetztseins in Std.							
		48	72	96	120	144	168	192	216
26	Null	Start v. rotem Rost	30	60	80	90	90	-	-
7	0,01-0,01	-	30	30	50	60	60	-	-
8	0,04-0,04	-	10	15	20	30	50	-	-
9	0,06-0,07	-	10	10	20	30	40	-	-
10	0,09-0,11	-	5	5	20	20	30	-	-
14	0,16-0,16	-	3	3	3	5	15	30	40
16	0,16-0,17	-	1	1	1	5	5	20	25
18	0,18-0,25	-	1	1	1	5	10	25	30
20	0,23-0,25	-	1	1	1	5	5	5	10
21	0,24-0,30	-	1 Fleck	1	1	5	10	20	20
23	0,30-0,37	-	-	-	-	1 Fleck	1 Fleck	2	15
24	0,46-0,60	-	-	-	-	-	-	1	5
25	0,52-0,78	-	-	-	-	-	-	-	1 Fleck

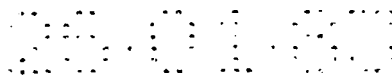
Beispiel 27 bis 39

Diese Beispiele zeigen die Anwendung des Verfahrens in einer Trommelgalvanisierung.

Eine Trommelbeschickung bestand aus 150 Stahlmuttern, wobei die durchschnittliche Oberfläche pro Beschickung 10 dm² betrug.

Die Arbeitsfolge war wie folgt:

Übliche Behandlung mit alkalischem Elektroreiniger



3302502

- 37 -

Spülen mit kaltem Wasser

Übliche saure Aktivierung

Spülen mit kaltem Wasser

Aufbringen eines Zink-Kobalt-Überzugs unter Verwendung des
Bades des Beispiels 3

Spülen mit kaltem Wasser

Vor-Passivierung durch Eintauchen in 0,5 bis 1 Vol.-%ige
wäßrige Salpetersäure für 10 Sekunden

Spülen mit kaltem Wasser

Übliche gelbe Dichromat-Passivierung unter Verwendung des
Bades nach Beispiel 4 bei Raumtemperatur ohne Luftbewegung,
einer Eintauchzeit von 40 s und einer Überführungszeit von
15 s

Spülen mit kaltem Wasser

Trocknen.

Das Volumen des Bades war 30 l. Das Bad wurde filtriert. Die
Anoden waren Zinkanoden (bagged zinc), die Galvanisierbedingun-
gen waren 30°C und ein pH-Wert von 4,4 bis 5,0. Die Trommel
wurde in üblicher Weise rotiert, z.B. mit 10 bis 30 UpM, um
mechanische Bewegung zu erzeugen, der Strom war 5 bis 10 Amps
und die Galvanisierzeit 20 bis 40 Minuten bei den Beispielen
27 bis 34. Bei den Beispielen 35 bis 37 war die Temperatur
37°C, der pH-Wert 4,4 bis 5,10, die Trommelbewegung war die
gleiche, der Strom 5 bis 10 Amps und die Galvanisierdauer 20
bis 40 Minuten.

.../38

Der Tabelle 5 sind die genauen Daten zu entnehmen für den pH-Wert, den Galvanisierstrom (Amps), Trommelbewegung (Volt), Galvanisierzeit (Minuten), durchschnittliche Überzugsdicke (μm) und Gewichtsprozent Kobalt im Überzug als Durchschnittswert einer Anzahl von Müttern, und Bemerkungen über das Aussehen des Überzugs nach Abschluß des Verfahrens.

Der Kobaltwert ist ein Durchschnittswert, erhalten durch Lösen des Überzugs in verdünnter Salzsäure und Analysieren auf Kobalt durch I.C.P.-Analyse.

000100

3302502

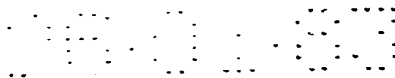
- 39 -

Tabelle 5

Bei- spiel	pH	Strom	Trommel- bewegung	Galvanisier- zeit	Dicke	% Co	Aussehen
27	4,75	10	10	20	4,0	0,23	glänzend gelb einige bläuliche Flecken
28	5,00	10 (4,2V) (1)	10	20	4,7	0,29	(2) (6)
29	5,00	10	10	20	4,0	0,45	(3)
30	5,00	10	15	20	4,3	0,30	glänzend gelb mit wenigen kleinen dunkelblauen Flecken
31	4,75	5	10	30	2,7	0,22	(2)
32	5,00	5 (2,2V) (4)	15	40	4,6	0,23	(2)
33	4,40	10	10	20	4,5	0,26	(2)
34	4,50	10	15	20	4,2	0,28	(3)
35	4,50	5	15	40	5,1	0,24	halbglänzend gleichmäßig sehr matt in Ausnehmungen
36 (5)	5,10	5	15	40	4,5	0,34	glänzend gleichmäßig dunkelgefärbt in Ausnehmungen
37	4,40	10	15	20	4,9	0,43	(3)

Bemerkungen zu Tabelle 5

- (1) Dies ist die Spannung gemessen bei 10 Amps.
- (2) Glänzend gelb - gleichmäßig.
- (3) Glänzend mit dunkelblauen Bereichen.



- (4) Dies ist die Spannung gemessen bei 5 Amps.
- (5) Beispiel 36 ist das gleiche wie Beispiel 35, ausgenommen der pH-Wert und die Zufügung von 0,01 g/l Benzylidenaceton.
- (6) Wenn Beispiel 28 wiederholt wurde, wurde die saure Vorpassivierung weggelassen. Der Überzug war glänzend gelb und allgemein gleichmäßig, aber in der gelben Passivierung wurden dunkelblau bis schwarze Flecken festgestellt.

Aus Tabelle 5 ist zu ersehen, daß bei Stromdichten von $0,5 \text{ A/dm}^2$, 30°C und pH-Werten von 4,4 bis 5,0 übereinstimmend glänzende Überzüge erhalten werden mit nur einigen Matteffekten in den LCD-Bereichen. Die Kobaltgehalte lagen im Bereich von 0,22 bis 0,25 %. Es traten keine Passivierungsprobleme auf.

Kobaltgehalte über 0,3 % (Beispiele 35 bis 37) können bei Erhöhung der Temperatur unter Stromdichte oder Verringern der Bewegung erhalten werden. Dies resultiert in dunkelblauer Fleckigkeit der gelben Passivierung zu Beginn und anschließend stark dunkelblauer Färbung bei Kobaltgehalten über 0,4 %.

Die Beispiele 32 und 37 wurden wiederholt unter Anwendung der üblichen blauen Dichromat-Passivierung wie in den Beispielen 38 und 39.

Die Korrosionsbeständigkeit der in Beispiel 38 und 39 erhaltenen Überzüge ist der Tabelle 6 zu entnehmen.

Es wurde gefunden, daß die blaue Passivierung irgendwelche Defekte im Zink-Kobalt-Überzug verstärkt, wogegen die gelbe Passivierung Defekte abschwächt und einen Maskierungseffekt hat.

Dann wurde der Neutralsalz-Sprühtest wie in den Beispielen 7 bis 25 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 qualitativ für die mit der blauen Passivierung passivierten Materialien und in Tabelle 7 quantitativ in Bereiche in %, die schwarzen oder weißen Rost nach einer bestimmten Zeit des Ausgesetztseins der mit der gelben Dichromat-Passivierung passivierten Materialien zeigen, aufgeführt.

Tabelle 6

Bei- spiel	% Co	Passivierung	<u>Ausgesetztsein in Stunden</u>	
			72	120
38	0,23	blau	starker weißer Rost	20% roter Rost
39	0,43	blau	starker schwarzer u. weißer Rost	50% " "
38	--	blau	starker weißer Rost u. Beginn von rotem Rost	100% " "

Tabelle 7

Bei- spiel	% Co	Passivierung	<u>Ausgesetztsein in Stunden</u>			
			72 ⁽¹⁾	120 ⁽²⁾	168 ⁽²⁾	240 ⁽²⁾
30	0,30	gelb	2	3	5	40
32	0,23	"	1	1	3	25
34	0,28	"	3	5	7,5	50 + RR ⁽³⁾
35	0,24	"	1	1	5	40
36	0,34	"	5	40	50	100 + RR ⁽³⁾
37	0,43	"	4	7,5	10	60 + RR ⁽³⁾

Bemerkungen zu Tabelle 7

- (1) Nach 72 Stunden Neutralsalzspray zeigten alle Proben die Anfänge schwarzer und weißer Korrosionsprodukte. Diese Spalte bringt eine Bewertung der Proben, wobei 1 die geringste und 5 die stärkste Korrosion bedeutet.
- (2) Dies ist der prozentuale Bereich der Probe, der mit schwarzer oder weißer Korrosion bedeckt war.
- (3) Dies zeigt, daß die Bildung roten Rostes nach 240 Stunden begann.

Beispiel 40

Herstellung eines Zink-Kobalt-Überzuges

Es wurde ein Bad folgender Zusammensetzung hergestellt:

Bestandteil		g/l
A	Zinkchlorid (ZnCl_2)	78
B	Kobaltchlorid ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	33
C	Natriumchlorid	170
		103,2 Chlorionen
	Gesamt-Chlorionen	153,7
D	Borsäure	30
E	Natriumbenzoat	4,0
F	Benzylidenaceton	25 mg/l
G		nicht vorhanden
H	ethoxilierter 2, 3, 7, 9-Tetramethyl-5-Decyn-4, 7-diol EO 30:1	2,0
	Polyethylenglycol M.G. 1500	5
	pH	5,0

Eine glatte Flußstahlplatte wurde gereinigt, in üblicher Weise unter Anwendung der beim Verzinken von Stahl gebräuchlichen Methoden aktiviert und danach durch Tauchen in das vorstehend beschriebene Bad bei 50°C 10 Minuten bei einer Stromdichte von 2 A/dm^2 und mechanischem Rühren mit einem $10 \mu\text{m}$ dicken Überzug versehen. Der Überzug war glänzend, enthielt 1,5 % Kobalt und zeigte ausgezeichneten Korrosionswiderstand im neutralen Salzspraytest nach ASTM 117. Obwohl Legierungsüberzüge, die mehr als etwa 1 Gew.-% Kobalt enthalten, verwendet werden können, sind d rartige Überzüge vom wirtschaftlichen Standpunkt aus unzweckmäßig. Außerdem hat sich gezeigt, daß sie in manchen Fällen gegenüber bestimmten Passivierungsbadzusammensetzungen wenig annahmefähig sind.

Beispiel 41

Herstellung eines Zink-Kobalt-Überzugs

Es wurde ein Bad nachstehender Zusammensetzung hergestellt:

Bestandteil		g/l	
A	Zinkchlorid (ZnCl_2)	80	
		38,3	Zink
B	Kobaltsulfat ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	38,4	
		8	Kobalt
C	Natriumchlorid (NaCl)	165	
		100	Chlor- ionen
		142	
	Gesamt-Chlorionen	142	
D	Borsäure	30	
E	Natriumbenzoat	4,75	
F	Benzylidenaceton ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}=\text{OCH}_3$)	0,1	mg/l
G	Triethanolamin	1	
H	ethoxilierter 2, 3, 7, 9-Tetra- methyl-5-decynol-4,7-diol, EO 30:1	4,8	
		4,5	
	pH		

Eine glatte Flußstahlplatte wurde gereinigt, in üblicher Weise unter Anwendung der beim Verzinken von Stahl gebräuchlichen Methoden aktiviert und danach durch Tauchen in das vorstehend beschriebene Bad bei 23°C 10 Minuten bei einer Stromdichte von 2 A/dm^2 und mechanischem Rühren mit einem $10 \mu\text{m}$ dicken Überzug versehen. Der Überzug war glänzend, enthielt 0,8 % Kobalt und zeigte ausgezeichneten Korrosionswiderstand im Neutralsalz-Spraytest nach ASTM 117.

25.01.83

3302502

- 45 -

Beispiel 42

Herstellung eines Zink-Schnellüberzugs (zinc flash)

Es wurde ein Bad hergestellt, das 80 g/l Zinkchlorid (ZnCl_2), 165 g/l Natriumchlorid und 30 g/l Borsäure enthielt und einen pH-Wert von 4,5 hatte. Das Produkt des Beispiels 41 wurde mit kaltem Wasser gespült und dann in dieses Bad 30 Sekunden als Kathode getaucht, um einen Zink-Schnellüberzug einer Dicke von 0,1 bis 0,5 μm abzuscheiden. Es wurden die gleichen Galvanisierungsbedingungen wie in Beispiel 41 angewendet.

Der Überzug war im Aussehen noch glänzend.

Beispiel 43

Passivierung des Zink-Schnellüberzugs

Es wurde ein übliches Bad für die gelbe Dichromatpassivierung verwendet.

Das Produkt des Beispiels 42 wurde mit kaltem Wasser gespült und in das Passivierungsbad bei 22°C 20 bis 30 Sekunden eingetaucht, um den Zink-Schnellüberzug zu passivieren ohne ihn vollständig zu lösen.

Der passivierte galvanische Überzug hatte nach Spülen mit kaltem und dann mit heißem Wasser und Trocknen noch ein gutes glänzendes Aussehen.

...H.S.

- 46 -
Leerseite

25.01.83

3302502

Nummer:

3302502

Int. Cl. 3:

C25D 3/56

Anmeldetag:

26. Januar 1983

Offenlegungstag:

4. August 1983

- 42 -

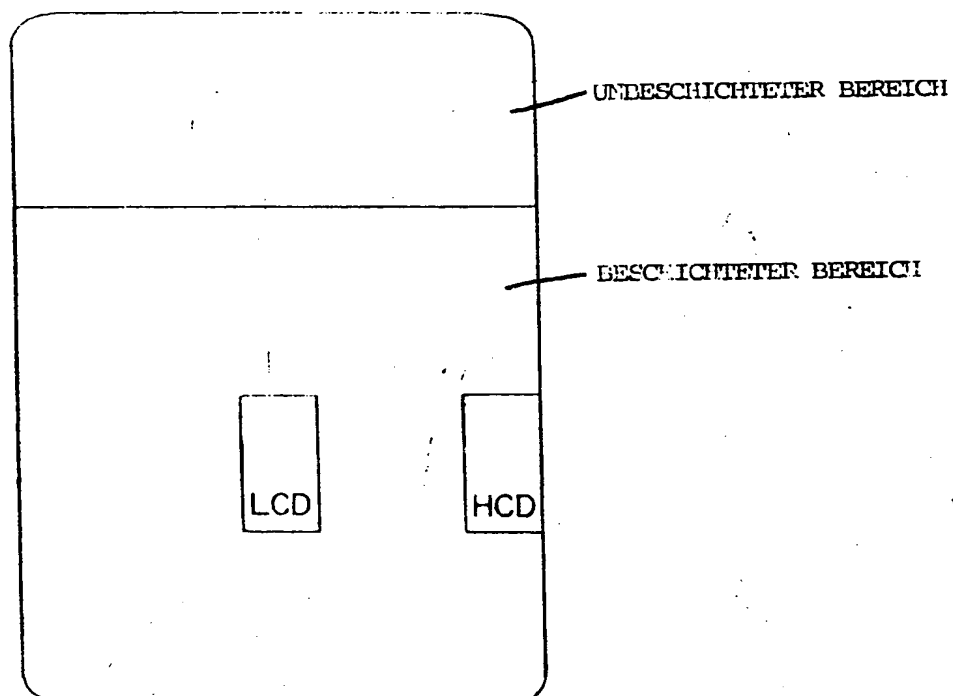


FIG. 1